

⑯日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公告

⑫特許公報(B2)

昭55-16177

⑤Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

②④④公告 昭和55年(1980) 4月30日

C 08 L 33/06

6779-4J

発明の数 1

(全12頁)

1

2

⑭有機重合体および可塑剤のプラスチック

①特 願 昭50-135244

②出 願 昭50(1975)11月12日

公 開 昭51-71344

④昭51(1976)6月21日

優先権主張 ③1974年11月15日③西ドイツ(D
E)③P2454235.6③1975年7月3日③西ドイツ(D
E)③P2529732.9

⑦発 明 者 ベルンハルト・コステルス

ドイツ連邦共和国6900ハイデル
ベルク1ハンストマストラッセ72⑦出 願 人 テロゾン・ゲゼルシャフト・ミッ
ト・ベシユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国6900ハイデルベル
ク1ハンスブントストラッセ4

⑦代 理 人 弁理士 小田島平吉

⑮特許請求の範囲

1 有機重合体成分aの固定粒子100重量部を、
該有機重合体が液状もしくはペースト状外観の粘
稠分散物を形成するに適合した可塑剤として役立
つ有機液体成分b30~100.0重量部の中に分
散させたプラスチックにおいて、有機重合体成分

(i) t-ブチルアクリレート、C₁~₆のアルキ
ルメタクリレートまたはシクロヘキシルメタク
リレートの1種もしくはそれ以上、または

(ii) 上記単量体の1種もしくはそれ以上ならびに 30
C₂~C₁₂脂肪族アルコールのメタクリレート
C₁~C₁₀脂肪族アルコールのアクリレート、
スチレンおよびα-メチルスチレンから選ばれ
る共単量体の1種もしくはそれ以上

から誘導された単位から成り、

該重合体は35℃以上のガラス転移温度と400
よりも大きい平均重合度とを有し、そして

プラスチック中における該重合体の平均粒子寸法
は0.1~500ミクロンである、ことを特徴とす
るプラスチック。

発明の詳細な説明

5 本発明は、アクリレート重合体および有機可塑
剤に基づく新規なプラスチックに関する。

プラスチックとは、一般に、高温に加熱すると
ゲル化するような、可塑剤中の有機プラスチック
の分散物を意味すると理解される。現在普通のプ

10 ラスチゾルは、一般に、ペーストを形成する相容
性の液体可塑剤の中に分散させた粉末ポリ塩化ビ
ニルから成っている。ポリ塩化ビニルプラスチック
は特にシーリング用物質として、金属用の耐腐
蝕性コーティングとして、布はく基質の含浸および
15 コーティング用として、電線絶縁材としてなど、種
種多くの目的に使用されている。

しかしながら、PVC-プラスチックの生産お
よび使用の際には、幾つかの重大な問題が生じる。
実際、PVC自体の生産には、その生産域で働ら
20 いている人達が塩化ビニルによる健康上の危険に
曝されるので、問題がある。このため、最近多く
のPVC工場が閉鎖された。更に、PVC中に残
在する単量体も加工の際に人間に危険を与え、ま
たプラスチックが食品と接触する場合には最終
25 消費者にさえ危険を与えるであろう。

PVC-プラスチックを使用する場合、PVC
は光と熱の両者に対して鋭敏であり、塩化水素を
離脱する傾向を有するという欠点がある。
塩化水素の離脱は特に重大な問題である。何
故なら、プラスチックは使用の際に高温に加熱さ
れねばならず、これら条件下で遊離した塩化水素
は腐蝕効果を有し、たとえば金属基質を腐蝕する
からである。熱安定化剤を加えることによって熱
35 分解に対処しようとする試みがなされたが、これ
ら化合物はしばしば有毒であるから、塑料
が食品と接触するところには使用することがで
きない。上記の問題は、或る特殊の場合に極めて

3

短いゲル化時間を得るためにはPVC-プラスチックが比較的高い焼付温度を必要とするのでPVC-分解の危険が更に増加する、というように更に悪化する。

本発明の目的は、PVC-プラスチックの優れた加工および製品特性をも有するが、低温でゲル化しかつ塩素を含まないので塩素もしくは塩化水素を離脱することがないような新規なプラスチックを開発することである。驚くことに、この問題は、プラスチックの製造の際に特定のアクリル重合体を使用しかつ可塑剤で処理するならば解決しうることが見出された。

本発明により、有機重合体成分(a)の固体粒子100重量部を該有機重合体が液状もしくはペースト状外観の粘稠分散物を形成するに適合した可塑剤として役立つ有機液体成分(b)30~1000重量部の中に分散させたプラスチックにおいて、有機重合体成分は実質的に

(i) α -ブチルアクリレート、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルメタクリレートまたはシクロヘキシルメタクリレートの1種もしくはそれ以上、または

(ii) 上記単量体の1種もしくはそれ以上ならびに $C_2 \sim C_{10}$ の脂肪族アルコールのメタクリレート、 $C_1 \sim C_{10}$ の脂肪族アルコールのアクリレート、スチレンおよび α -メチルスチレンから

選ばれた共重合体の1種もしくはそれ以上から誘導された単位から成り、該重合体は35℃以上のガラス転移温度および400より大きい平均重合度を有し、そしてプラスチック中における該重合体の粒子寸法は0.1~500ミクロンである、ことを特徴とする上記のプラスチックが提供される。

使用する重合体の平均粒子寸法は好ましくはそのガラス転移温度 T_g の減少に比例して増大させる。ガラス転移温度は好ましくは60℃以上である。

使用しうる結果を達成するには、使用重合体の重合度は少なくとも約400でなければならない。有利には、重合度は400~20,000であり、これは平均分子量約40,000~2,000,000に相当する。

好適な重合体成分は実質的に全部が α -ブチルアクリレート、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチルもし

4

くは α -ブチルメタクリレート、またはシクロヘキシルメタクリレートから誘導された単位の1種類から成るもの、即ち実質的な単独重合体である。メチルメタクリレートが好ましい。アルコールアクリレートもしくはメタクリレート共単量体は好ましくはアルカノール性のアルコール成分を有するもの即ち未置換および飽和のものであり、そして上記の(i)の種類の単量体が種類(ii)のものよりも一般に優れている。好適な共重合体は、単量体の一方かメチルメタクリレートであつて全単量体単位の少なくとも40重量%好ましくは少なくとも50重量%を占め、そして他方の成分が $C_2 \sim C_4$ のアルキルメタクリレート殊に n -ブチルメタクリレートまたは $C_1 \sim C_4$ のアルキルアクリレートであるようなものである。

しかしながら、本発明の範囲内では、ガラス転移温度もしくは固化温度が約35℃以上である共重合体だけを使用することができる。特定共重合体のガラス転位温度 T_g は、フォックス式(T_g , G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., vol. 1, 123 (1956))

$$\frac{1}{T_{co}} = \frac{W_1}{T_1} + \frac{W_2}{T_2} + \dots + \frac{W_n}{T_n}$$

(式中、 W_1 は単量体1の重量部を示し、 W_2 は単量体2の重量部を示し、 T_1 は重合した単量体1の $^{\circ}K$ によるガラス転位温度を示し、 T_2 は重合した単量体2の $^{\circ}K$ によるガラス転位温度を示し、そして T_{co} は共重合体の $^{\circ}K$ によるガラス転位温度を示す)

により、予め計算することができる。

使用重合体の平均粒子寸法は約0.1~500 μm 、好ましくは0.3~200 μm でなくてはならない。大き過ぎる粒子寸法を使用すると、得られるプラスチックは十分な内部結合をもたなくなり、そして重合体の完全なゲル化が起こらない。粒子寸法が小さ過ぎると、貯蔵安定性が不十分となり即ち重合体を放置したときでさえゲル化が起こる。

添付図面に関して説明するように、プラスチックを使用する場合、使用重合体の平均粒子寸法とガラス転移温度 T_g との間には相互依存性が存在する。グラフは、 $^{\circ}C$ で表わしたガラス転位温度 T_g に対する μm で表わした平均粒子寸法の対数

5

を示している。本発明のプラスチックにとつて最も適する重合体は、2つの座標軸ならびに最小粒子寸法と最小ガラス転位温度との間の接続線によつて形成される三角形の範囲内で実質上生ずる。また、重合体のガラス転移温度が高くなればなる程、平均粒子寸法が小さくなりうることも判る。しかしながら、低いガラス転位温度をもつた極端に微粒の重合体は適さない。

本発明の範囲内において、異なつた平均粒子寸法を有する2種の重合体を使用することも可能である。微粒および粗大粒の重合体の混合物を使用する結果として、或る限度内で流動特性および可塑剤必要性を抑制することが可能である(たとえばドイツ特許第934,498号参照)。

アクリル重合体は懸濁重合されたものも浮化重合されたものも本発明のプラスチックに適している。懸濁重合の場合、所望の粒子寸法は攪拌割合によつて制御することができ、また浮化重合の場合のそれは浮化剤の量および種類によつて制御することができる。重合体の粒子寸法は通常の方法たとえばクーラー・カウンター(Coulter counter)によつて測定することができる。

好ましくは、重合体100重量部当り65〜80.0重量部の可塑剤が使用される。

選択する可塑剤は、勿論、特定のアクリル重合体と完全に適合したものでなければならない。適合性の有用かつ簡単な試験は、プラスチックのゲル化の少なくとも8日後に可塑剤がにじみ出ないということであり、このことは完全に乾いたかつ非粘着性の表面によつて示される。勿論、適合性はアクリル重合体の種類および可塑剤の種類の双方に依存する。たとえば、ジブチルフタレートはポリメチルメタクリレートに対しては、適合性が不十分であるから、適当な可塑剤でない。しかしながら、同じ可塑剤を、メチルメタクリレートと約5〜25%のブチルメタクリレートとの共重合体に対しては使用することができる。

適当な可塑剤を選択するための更に重要な規準はプラスチックの貯蔵安定性である。これは粘度数(たとえば重合体/可塑剤の1:1混合物に対して)によつて次のように定量的に定義することができる。

$$V_{8/0} = \frac{\eta_{8d}}{\eta_0}$$

6

(式中、 $V_{8/0}$ は粘度数を示し、 η_0 はプラスチックの初期粘度を示し、そして η_{8d} は8日間放置後のプラスチック粘度を示す)。

粘度は、通常の測定方法たとえば回転粘度計(Drage)によつて測定される。前記した定義によれば、本発明に使用しうる可塑剤に対しては粘度数は3.0以下でなければならない、即ち粘度は8日間の期間内に3倍以上に上昇してはならない。そのようなプラスチックは必ずしもまだ十分に安定ではないであろうが、これはたとえば可塑剤含量を増加させるかまたは充填剤もしくは他の添加物を加えることにより容易に救済することができる。

最適な可塑剤の選択は、また、図面に関して説明することができる。適当なアクリル重合体を取り囲む三角形XYZの範囲内にはそれぞれ使用しうる可塑剤に対して小さな三角形が存在し、その範囲内に特定可塑剤と結合して有用なプラスチックを与えるようなアクリル重合体が存在する。個々の可塑剤に対する範囲は、重合体との適合性によつて左側にかつ粘度数(貯蔵安定性)によつて上方(三角形の斜辺)に限られる。各可塑剤に関して、これらの限界は簡単な実験によつて決定することができる。たとえば、図面はジメトキシエチルーフタレート(DMEP)、ジブチルフタレート(DBP)およびジオクチルーフタレート(DOP)に対して範囲GYH、DEFおよびABCを示している。

分子中に少なくとも2個の芳香環および/もしくは2個のエーテル基を有する可塑剤は、ポリメチルメタクリレート単独重合体に対して特に適していることが判つた。最初の群には、たとえばブチルベンジルフタレート、ジベンジルトルエン、ジベンジルフタレート、ジフェニルオクチルーフタレート、トリフェニルーフタレート、トリクレゾルーフタレート、ジベンジルーベンゾエートおよびジフェニルエーテルが包含される。第二の群には、特に、ジメトキシエチルーフタレート、ジエトキシエチルーフタレート、ジブチルメチルーフタレートおよびメチルブチルメチルーフタレートが包含される。ジエチレンジフェニルーフタレートおよびジプロピレンジフェニルーフタレートによつて両方の規準が満足される。更に好適な可塑剤はアセチルトリブ

7

チルシトレートである。

メタクリル共重合体を使用する場合、一般に可
 塑剤との適合性は増大するが、多くの場合3.0以
 上の粘度数即ち不十分な安定性が存在する。たと
 えば、15% n-ブチルメタクリレートと85%
 メチルメタクリレートとの平均粒子寸法100
 μm を有する共重合体に対しては、上記した可塑
 剤の他にジブチルフタレート、ジイソブチルフ
 タレートおよびジアミルフタレートも適している。
 しかしながら、これら重合体の場合に粒子寸法が
 2 μm に減少すると、ほとんどの上記可塑剤に関
 する粘度数は3.0より上まで上昇する。しかし、
 トリクレソルホスフェートおよびジベンシトル
 エンはまだ可塑剤として適している。

たとえばジオクチルフタレート、ジノニルフタ
 レートなどのような通常の可塑剤は、十分な適合
 性を獲得するために、共重合体中に更に高い共単
 量体含量を必要とする。

50重量部のブチルメタクリレートと50重量
 部のメチルメタクリレートとから成りかつ50
 μm の平均粒子寸法を有する共重合体の場合、た
 とえ必要な適合性が存在したとしても、上記のは
 とんどの可塑剤では十分な貯蔵安定性を得ること
 が不可能である。しかしながら、ジオクチルフタ
 レート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレー
 ト、ブチルシクロヘキシルフタレートなどは、そ
 のような場合、可塑剤として相変らず適している。
 かくして、重合体中の共単量体含量が増加するに
 つれて、フタレート中の脂肪族基は比較的によい
 長いものとなりうる。たとえばアジペートまたは
 セバケートのような純脂肪族の可塑剤が不相当で
 あるならば、脂肪族基を有しかつより高沸点の芳
 香族炭化水素を使用することができる。たとえば
 イングラルール839 (Ingralur 839; 芳
 香族物質40%以上を含有する炭化水素であつて、
 フツクス社、マンハイムにより製造されている)
 は後者の共重合体に対して適していることが判つ
 た。70%ブチルメタクリレートという共単量体
 の場合、極めて粗大な粒子が要求されるが、フタ
 レートは余りにも制限された貯蔵安定性の故に使
 用することができない。たとえばイングラール
 ール839、ポリメロール (シエル社製のナフテン系
 炭化水素) およびトリ- (エチルヘキシル)-メ
 リレートのような可塑剤ならびに高沸点の芳香油

8

は依然として適している。

良好な貯蔵安定性を有するが特定重合体との貧
 弱な適合性のためにプラスチック生成自体に対し
 て不適となるような多くの可塑剤は、或る状況の
 下では、いわゆる伸展剤として用い、主可塑剤の
 約25重量%までを置き代えることができる。こ
 れら伸展剤には、特に共単量体の高含量の場合に
 のみ適合性があるような可塑剤が包含される。

最後に、いわゆる重合体可塑剤が特定の使用ア
 クリル重合体と適合しうるならば、それらを使用
 することも可能である。この関係で、プラスチック
 粘度は単量体可塑剤の粘度よりも常に著しく高
 い重合体可塑剤の粘度によつて実質的に左右され
 る。適する重合体可塑剤はたとえばオルト-およ
 びパラ-フタレート系のポリエステルである。

特定アクリル重合体もしくは共重合体からのプ
 ラスチゾルの配合用として種々な可塑剤が使用で
 きる場合には、その選択は結局プラスチックの最
 終用途に依存する。たとえば、食品用途 (容器ガ
 スケット) のためにはポリメチルメタクリレート
 をアセチルトリブチルシトレートと一緒に有利に
 使用することができるが、その他の技術的に可能
 な可塑剤はこの目的には適しないであろう。

本発明のプラスチックは、アクリル重合体およ
 び可塑剤の他に、重合体100重量部当り700
 重量部まで好ましくは400重量部までの不活性
 充填剤を含有することができる。充填剤は主とし
 て粘度を増加せしめるのに役立ち、また耐摩耗性
 を改善せしめるのにも役立つ。それらにより、コ
 ストの節約も可能である。適する充填剤はチョ
 ク (これはたとえば摩砕したもの、沈殿させたも
 のまたは被覆させたものであつてもよい)、重晶
 石、カオリン、高分散性シリカ、タルク、ベント
 ナイト、ガラス粉末、砂、酸化および水酸化アル
 ミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カ
 ーボンブラック、金属石けん (たとえばステアリ
 ン酸亜鉛もしくはカルシウム)、染料、顔料であ
 り、そして腐蝕防止剤もまた本プラスチックに加
 えることができる。

更に、本プラスチックは通常の添加剤たとえば
 粘度調節剤 (たとえば乳化剤およびシリコーン)
 を含有することができ、更に酸化、光および熱に
 対する安定剤ならびにエポキシドソフナーも含有
 することができる。更に、発泡剤たとえばゲル化

9

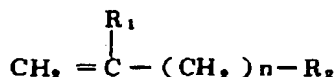
の際に分解しかつ発泡プラスチックに導くようなアゾ化合物もまた添加することができる。

最後に、処理すべき特定の基体たとえば銅（グリニヤしたもの、脱グリニヤしたもの、硝酸塩処理したもの、下塗りしたもの）、アルミニウム、布はく、紙などに対する本発明のプラスチックの接着性を確保することが特に重要である。この目的には、たとえばトリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールトリメタクリレートのような適当な接着促進剤をゲル化温度で分解する過酸化剤と併せ使用し、そして接着のラジカル重合を開始させる。

ホルムアルデヒドの低含量を有する液体もしくは固体のフェノールもしくはレゾルシノール樹脂もまた適している。たとえばアセトグアナミンもしくはジシアノジアミドのような熱-反応性硬化剤ならびにアミノシランと一緒にエポキシ樹脂を使用することも可能である。接着促進剤の含量は、重合体100重量部当り0.1〜50好ましくは1〜5重量部とすることができる。

接着は、遊離官能機をもつたアクリレートもしくはメタクリレート単量体のまたは環中に少なくとも1個の窒素原子をもつた複素環基を有する1種もしくはそれ以上の共重合可能な単量体の少量（重合体および/または共重合体に対して）をアクリルもしくはメタクリル重合体と共重合せしめることによつて改善することもできる。そのような共単量体の割合は一般に約3重量%までである。遊離カルボキシル、ヒドロキシル、エポキシまたはアミノ基をもつたアクリルおよび/またはメタクリル単量体が特に適している。したがつて、特に遊離のアクリル酸もしくはメタクリル酸ならびにそれと低級脂肪族のオキシ、エポキシもしくはアミノアルコール類とのエステルを使用することができる。

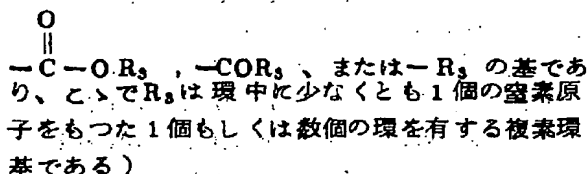
重合体の単量体成分を或る種の複素環化合物の少量と共重合せしめる場合に、優秀な接着特性が得られる。共重合用の共単量体としては、好ましくは、一般式



（式中、nは0または1であり、R₁は水素原子、炭素数1〜4個の線状もしくは分枝状のアル

10

キル基またはフェニル基であり、R₂は式



の複素環式ビニル化合物が使用される。

好ましくは、複素環式化合物の量は約0.1〜3重量%、好ましくは0.2〜3重量%（重合体および/もしくは共重合体、または重合せしめるべき単量体に対して）である。如故なら、この範囲の量で優秀な結果が得られたからである。しかしながら、この量は必要に応じてたとえば5重量%まで、または特殊の場合には10重量%までさえも増加させることができる。

適する単量体はたとえばイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、ベンズイミダゾール、トリアゾール、ピロール、ピラゾール、オキシノール、ピリジン、キノリン、ダイアジンならびに環系中に少なくとも1個の窒素原子を有するその他の複素環式化合物のN-もしくはC-ビニルまたはN-もしくはC-アリル化合物である。N-ビニルイミダゾールが特に好適である。更に、複素環式化合物のビニルおよびアリルエーテル類およびアクリルもしくはメタクリル酸エステル類も有用である。

更に、本プラスチックの接着特性は、共重合せしめる単量体の複素環基を反応するような架橋剤を更に加えることによつて改善することができる。エポキシ樹脂が適していると判つた。市販のエポキシ樹脂の他に、本発明により少量のアクリレートおよび/もしくはメタクリレート単量体をエポキシ基と共重合せしめた重合体も使用することができる。更に、多塩基性カルボン酸たとえばベンゼントリカルボン酸、アジピン酸、マレイン酸およびイタコン酸は好適であり、接着特性の改善に効果があることが判つた。

本発明のプラスチックの製造は、本発明の要求に合致する2種もしくはそれ以上のアクリレートもしくはメタクリレート重合体を互いに配合することによつても行なうことができる。たとえば、メチルメタクリレート単独重合体をメチルメタクリレート共重合体と、または複素環式化合物との共重合によつて改質せしめた共重合体と配合する

BEST AVAILABLE COPY

11

ことができる。このようにして、特に好ましい流動学的性質を得ることができる。

更に、互いに反応し合う基を含有するような共重合体を配合することも可能である。共重合体とエポキシ基との、および共重合体と複素環基との上記の組合せはこの方法の一例である。

本発明のプラスチゾルは、特定粘度に応じる常法に従つて、たとえばフロートを用いる適用、ブラツシを用いるコーティング、ペイントガンを用いる適用、アトマイザーおよび空気を用いる噴霧、高圧による噴霧（空気なし）、こすりつけ、カレンダーリング、注型または浸漬によつて処理することができる。

最後に、プラスチゲルを形成させるには、プラスチゾルをゲル化させねばならない。この目的には、プラスチゾル組成および特定操作条件に応じて、約70～240℃の温度が使用される。必要とするゲル化時間は2分間乃至2時間である。必要とする加熱はたとえば熱風、金属パイプ、赤外線、高周波加熱などによつて行なわれる。

本発明のプラスチゾルは鋼シート用の摩耗および腐蝕防止剤としてたとえば自動車、トラックおよびバス用の車体保護用として特に適している。本プラスチゾルは折り曲げ系をならすためのシーム・シール用として、金属接着剤、被覆化合物、点着熔接用化合物、膨張ペースト、点着熔接シート用のシーリング剤として、および二重フランジシームのシーリング用としても使用することができる。それらは、また、たとえば防水布、人造皮革、床カバー、カーペット裏打ち、包装用詰め物、

12

コンベヤーベルトおよび駆動ベルトのような布はくおよび類似の基体を含浸および被覆するのにも使用することができる。浸漬法を用いれば、中空体、手袋、長靴、指サックなどを作ることができる。本プラスチゾルは、また、瓶キャップ用および折り曲げシーム用のシールとして、空気および油用のプラスチツクシールとして、たとえばシーリング片およびパッキングひも、盆、工業用部品のような高弾性部分の押出しおよび射出成形用としてならびに箔および片の巻き込み用としても適している。適当な可塑剤および添加物を使用するならば、本発明のプラスチゾルは食品を包装するのにも適している。何故なら、メチルメタクリレートに対して異論は存在しないからである。

以下の実施例により本発明を説明する。全ての配合は特記しない限り重量部による。

実施例 1～15

第1表は15種の実施例を示している。実施例1, 2, 7, 11および12において、使用した可塑剤は不十分な適合性の故に特定重合体に対して不適であつた。実施例5, 9, 13および14において、粘度数に関する3.0という値は、示した可塑剤を用いた場合に超過し、したがつてこれらの組合せも不適である。しかしながら、可塑剤が両規準を満足し即ちそれが重合体と完全に適合しておりかつ粘度数 $V_8/\%$ を3.0未満に導いた実施例3, 4, 6, 8, 10および15の重合体／可塑剤の組合せの場合は、優秀な結果が得られた。

BEST AVAILABLE COPY

1

BMA-n-ブチルメタクリレート	DIBP-ジイソブチル-フタレート	DBT-ジベンジル-トルエン	MMA-メチルメタクリレート
DOP-ジオクチル-フタレート	TKP-トリクレソル-フタレート	DOA-ジオクチル-アジペート	
PMMA-ポリメチルメタクリレート	DPGB-ジプロピレングリコール- ジベンゾエート	TEHM-トリ(エチルヘキシル)メリテート	

15

16

実施例 16

下記の混合物を攪拌機で均質化し、そしてドクターブレードにより脱グリスされた銅シートに適した。

PMMA (30 μ m)	30部	5
ブチルベンジルーフタレート	30部	
チヨーク	36部	
トリエチレングリコールジメタクリレート	3部	
tert-ブチルパーベンゾエート	0.3部	10

この混合物を170℃で20分間ゲル化させると、良好な耐腐蝕性を有する強い接着力のフィルムが得られる。

実施例 17

共重合体 (MMA/BMA 50/50) (50 μ m)	30部	15
ジノニルーフタレート	30部	
チヨーク	40部	
レゾルシノール樹脂 (ルーセロット (Rousselot) RH 74-01)	5部	

この混合物を、(a)銅および(b)アルミニウムの20枚の金属板の間でゲル化させることにより、金属接着剤として試験した。続いて引裂試験の結果、引張強さは(a)5.2 Kg/cm²および(b)4.2 Kg/cm² (接着面積5 cm²、被覆厚さ0.3 mm)であることが判つた。しかし50 μ mの共重合体の代りに平均粒子寸法が500 μ mである共重合体を使用すると、★

★値が3 Kg/cm²という引裂値が得られた。

実施例 18

MMA/BMA 85/15 (2 μ m)	24部
ジベンジルトルエン	33部
チヨーク	40部
アゾジカルボンアミド	3部

この混合物は170℃で15分間ゲル化させて、100%のフォームエクspansionを有する高度に弾性の固体フォームを形成する。

実施例 19

PMMA (100%) (粒子寸法 30 μ m)	20部
ブチルベンジルーフタレート	30部
チヨーク	45部
レゾルシノール樹脂 (ルーセロット RH-74-01)	5部

この高度に粘稠な物質は自動車および冷凍機工における金属溶接シームのシール用化合物として適していた。180℃で15分間焼付けると、この物質は磨かれた金属シートに良好に接着し、容易にラッカー仕上げすることができた。

実施例 20

重合体可塑剤〔プラスチック (Plastigen) として販売されている尿素/ホルムアルデヒド可塑剤樹脂〕を使用するならば、重合体：可塑剤の混合比を1：1として次の比較が得られた。

第 2 表

重 合 体	粒子寸法 (μ m)	粘 度 (c p)		適合性	弾 性
		直 後	8 日 後		
100% PMMA	30	22000	16000	良	固 い
MMA/BMA 85/15	2	163000	218000	良	固くて 強じん
MMA/BMA 50/50	60	23250	22250	良	弾 性

実施例 21 (比較)

※クルの場合、PVC-プラスチックと比較したアクリルプラスチックの熱安定性を示す。

第3表は、150℃30分間という焼付けサイ

第 3 表

	1	2
エマルジョンPVC, K-値74 (2 μ m)	20	
PMMA (30 μ m)		20
チヨーク	45	45

17

18

		1	2
ブチルベンジルフタレート		35	35
粘 度 (cp)	直 後	36000	52500
	10日後	21000	18000
	$V_{10}/0$	0.58	0.34
冷 時 弾 性 -40°C		++	++
変 色	120°C	僅 か	僅 か
	150°C で14日後	黒 色	僅 か
14日後の摩耗 (mm^2/mm^2)	室温貯蔵	0.016	0.045
	120°C 貯蔵	0.039	0.390
	150°C #	1.280	0.220

この表が示すところでは、 150°C で14日後にPVC-プラスチックは完全に変色（分解）し、そして砂吹き装置（砂の代りにコランダムを用いた）における摩耗値はPVCの場合80%上昇したが、アクリルプラスチックの場合これは最初は大して良好とは云えないが最高2.5倍しか上昇しなかった。

実施例 22（比較）

次の混合物：

PVC（ペースト型、乳化重合のもの、25部 K値7.4、 $2\mu\text{m}$ ）	25
チ ョ ー ク	40部
酸化鉄（磁性）	5部
D O P	27部
トリエチレングリコールジメタクリレート	3部
tert-ブチルパーベンゾエート	0.3部

と、PVCの代りに共重合体（MMA/BMA 50/50）（粒子直径 $50\mu\text{m}$ ）25部を有する同じ混合物とを、これらを重ね合せた鋼シートの上に被覆し次いでこれら2枚のシートを熱着熔接により接合させることにより比較すると、PVCの場合には分解および塩化水素の生成が起り、空气中に放置したときPVC分解の起こった個所に著しい腐蝕が存在した。このことはメタクリレートプラスチックの場合には見られなかった。

実施例 23（比較）

下記4種のプラスチック

a) PVC（実施例22の場合と同じ）	60部
D O P	40部

b) PVC（実施例22の場合と同じ）	60部
DBP	40部
c) MMA/BMA 50/50 ($50\mu\text{m}$)	60部
D O P	40部
d) PMMA ($30\mu\text{m}$)	60部
DBP	40部

20を 200°C で10分ゲル化させると、これらは透明なフィルムを形成したが、PVCは常に黄色から褐色へと変色し、一方アクリル樹脂は無色のままであった。

実施例 24（比較）

下記の成分、

a) PVC（実施例22の場合と同じ）	30部
D O P	30部
チ ョ ー ク	20部
重 晶 石	20部
b) PVCの代りにMMA/BMA 85/15 ($2\mu\text{m}$)	30部

その他はa)の場合と同じ、

を 70°C で30分間ゲル化させると、a)の場合にはもろい物質が得られ、そしてb)の場合には固体の強いフィルムが得られた。

実施例 25～28

下記のプラスチックを作るために、それぞれの場合官能基を有するメタクリレート単量体1重量%と重合させた共重合体を使用した。このようにして得たプラスチックを、実施例17に示した方法によりそれらの接着性につき試験した。第4表にまとめた結果は、優秀な接着値が得られたことを示している。

19

20

第 4 表

実施例	重合体、重量部	可塑剤、重量部	充填剤、重量部	接着力 (Kg/cm ²)	基 体
25	50 MMA/BMA/ メタクリル酸 (84:15:1)	50 DBT		2.5	脱グリス金属シート
26	20 MMA/BMA/ メタクリル酸 (84:15:1)	45 DBT	35 チョーク	4.2	下塗り金属シート
27	50 MMA/BMA/ グリンジルメタクリレート (84:15:1)	50 DBT		7.2	未処理金属シート
28	50 MMA/BMA/ ジメチルアミノエチル メタクリレート (84:15:1)	50 DBT		フィルムは 取除くこと ができない	平滑化金属シート

実施例 29

(a) メチルメタクリレートおよびn-ブチルメタクリレートからの共重合体(MMA/BMA 85:15、粒子寸法約2 μ m)50重量部およびジベンジルトルエン50部からプラスチック20部を作った。

このプラスチックを2枚の脱グリス金属シートに適用し(接着面積5cm²、厚さ0.3mm)、180℃で30分間ゲル化させることにより、金属-金属接着剤として試験した。続いての引離し試験(引張り速度100mm/min)は接着力値を生じなかつた。

(b) N-ビニルイミダゾール1重量部と共重合させた三元重合体(MMA/BMA/ビニルイミダゾール84:15:1)50重量部を用いて試験を反復した。その他の条件は変えなかつたが、今回は13Kg/cm²という接着力値が得られた。

本発明によるN-ビニルイミダゾール含有の上記プラスチックを、自動車工業で使用されているような浸漬下塗りにより電気被覆された試験シートの接着に使用した場合、28Kg/cm²という接着力値が得られた。

実施例 30

共重合体(MMA/BMA/N-ビニルイミダゾール84:15:1)20重量部、チョーク35重量部、およびジベンジルトルエン45重量部から別のプラスチックを作った。EC下塗りした金属シート上で180℃にて30分間ゲル化させ

ると、11Kg/cm²という接着力値が得られた。

驚くことに、同じプラスチックは、脱グリスされた金属シートまたは僅かにグリスのある金属シートに適用すると、それぞれ14Kg/cm²および12Kg/cm²の接着力値を生じた。

比較目的のため、接着促進剤を共重合させなかつたメチルメタクリレート単独重合体またはメチルメタクリレート/ブチルメタクリレート共重合体を用いた場合、接着力値は得られなかつた。

実施例 31

共重合体(MMA/N-ビニルイミダゾール99:1)50重量部、チョーク30重量部およびブチルベンジルフタレート45重量部からプラスチックを作った。90℃で30分間ゲル化させると、下塗り金属シート上のプラスチックは取外すことができなかつた。

しかし、重合体からイミダゾール基を除くと、接着は得られなかつた。

実施例 32

実施例29(b)に従つてプラスチックを作り、これに下記に挙げる多塩基性カルボン酸の一つを1重量部加えた。この結果、接着は著しく改善された。

第 5 表

酸	30分間ゲル化後の 接着力値(Kg/cm ²)	
	120℃	160℃
なし	11.5	20.0
ベンゼントリカルボン酸	20.2	28.0

21

酸	30分間ゲル化後の 接着力値 (Kg/cm ²)	
	120℃	160℃
アジピン酸	22.3	19.6
マレイン酸	34.2	30.7
イタコン酸	27.8	25.3

実施例 33

次の成分からプラスチックを作った。

ポリ(メチルメタクリレート)、100%	100部
アセチルトリブチルスイトレート	85部
二酸化チタン	5部
ステアリン酸亜鉛	5部

このように作ったプラスチックを、通常のライニング用機械により、ラグキャップの周辺環状溝 15 の中にライニングし、そしてライニングした物質を 177℃で1分間熔融した。

得られたガスケット付きラグキャップを、下記の手順により真空保持性能を測定して、シーリング能力につき試験した。ジャーに、上部から1/2 20 インチのところまで沸とう水を満たした。これにラグキャップを0.40 mKgのトルクによりシールした。得られたアセンブリを室温まで冷却し、1週間保った。次いで、真空計により真空度を読みとった。キャップを外して、圧縮されたガスケット 25 トの厚さを測定した。

上記組成物でガスケット付けされたラグキャップを用いて試験した全てのジャーは充分に真空を保った。0.5~0.9 mmの範囲のガスケット厚さが認められた。

実施例 34

次の成分からプラスチックを作った。

ポリ(メチルメタクリレート)、100%	100部
アセチルトリブチルスイトレート	120部
二酸化チタン	5部
ステアリン酸亜鉛	5部
アゾビスホルムアミド	4部
軽量シリカ(Cab-O-Sil®)	1.5部

この組成物を、通常的手段により、広口のジャーキャップ(直径83mm)中にライニングした。 40 このライニングを177℃で1.5分間熔融させた。

かく得られたキャップを0.36 mKgのトルクによりジャーにはめ、室温に24時間保った。次いでこれを棚上に1週間置き、その間各キャップお

22

よびアセンブリに57Kgの純負荷をかけた。次いで、ジャーを移動させ、室温に24時間保ち、そして冷室内に2日間置いた。真空計により4℃で真空を測定した。試験した10個のジャーのうち 5 9個が4.0 mmHgを有し、これは許容し得る性能であった。

なお、本発明の態様を要約すれば次の通りである。

1. 有機重合体成分(a)の固体粒子100重量部を、該有機重合体が液状もしくはペースト状外觀の粘稠分散物を形成するに適合した可塑剤として役立つ有機液体成分(b)30~1000重量部の中に分散させたプラスチックにおいて、有機重合体成分は実質的に

- (i) 1-ブチルアクリレート、C₁~₄のアルキルメタクリレートまたはシクロヘキシルメタクリレートの1種もしくはそれ以上、または
- (ii) 上記単量体の1種もしくはそれ以上ならびにC₂~C₁₀脂肪族アルコールのメタクリレート、C₁~C₁₀脂肪族アルコールのアクリレート、スチレンおよびα-メチルスチレンから選ばれる共単量体の1種もしくはそれ以上

から誘導された単位から成り、該重合体は35℃以上のガラス転移温度と400よりも大きい平均重合度とを有し、そしてプラスチック中における該重合体の平均粒子寸法は0.1~500ミクロンである、ことを特徴とするプラスチック。

30 2. 重合体の平均粒子寸法が、添付図面の三角形XYZの範囲内に入るように、ガラス転移温度と相関している。上記1のプラスチック。

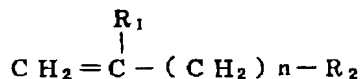
3. 可塑剤がジオクチルフタレート、ジブチルフタレートまたはジ(2-メトキシエチル)フタレートであり、そして重合体の平均粒子寸法が、添付図面の三角形ABC、DEFまたはGHIのそれぞれの範囲内に入るように、ガラス転移温度と相関している、上記2のプラスチック。

4. 有機重合体成分が、実質的に全て、メチルメタクリレートからまたはメチルメタクリレートの少なくとも40重量%と残部の実質的全てのC₂~C₄アルキルメタクリレートもしくはC₁~C₄アルキルアクリレートとから誘導された単位より成る、上記1、2または3のプラステ

23

ゾル。

5. 0.1～50重量部の接着促進剤を含有する、上記1～4のプラスチック。
6. 重合体が、ヒドロキシル、エポキシ、アミノもしくは遊離カルボキシル基を有するアクリルもしくはメタクリル単量体から誘導された単位をも、該重合体に対し3重量%までの量で含有する、上記1～4のプラスチック。
7. 重合体が、複素環中に少なくとも1個の窒素原子をもつた複素環基を含有する共単量体の10種もしくはそれ以上から誘導された単位をも10重量%までの量で含有する、上記1～4のプラスチック。
8. 複素環基含有の共単量体が一般式



(式中、nは0または1であり、R₁は水素原子、線状もしくは分枝状の炭素数1～4のアルキル基またはフェニル基であり、そしてR₂は20

式 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OR_3 \end{array}$ 、 $-COR_3$ または $-R_3$ の基であり、ここでR₃は少なくとも1つの環中に少なくとも1個の窒素原子が存在する1つもしくはそれ以上の環を有ける複素環基である) 25

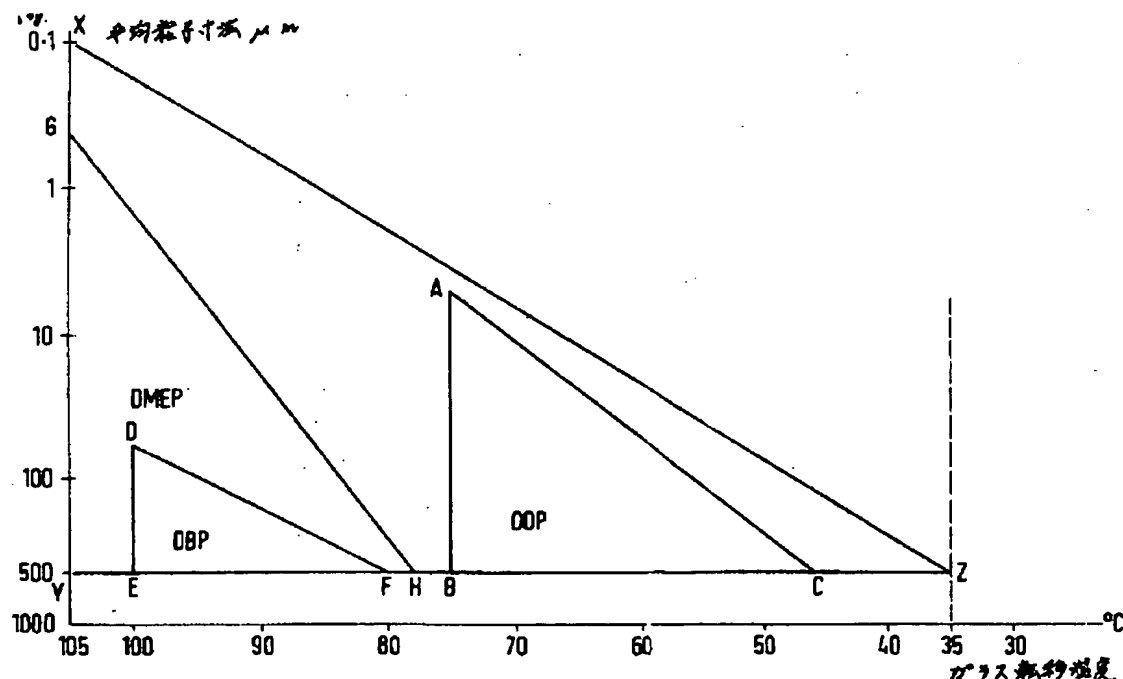
24

の複素環式ビニル化合物である、上記7のプラスチック。

9. 0.2～3.0重量%の複素環基含有共重合体を含有する、上記7または8のプラスチック。
10. 該共重合体の複素環基と反応する架橋剤をも0.1～3.0重量%の量で含有する、上記7～9のプラスチック。
11. 架橋剤がポリエポキシドおよび/または多塩基性カルボン酸である、上記10のプラスチック。
12. 700重量部までの不活性充填剤を含有する、上記いずれかのプラスチック。
13. 上記態様のいずれかのプラスチックを成形およびゲル化せしめて得られる、成形プラスチック製品。
14. 上記1～12のいずれかのプラスチックから成り、これを所望の形状となしかつゲル化せしめた、特に容器栓用のガスケット。

図面の簡単な説明

図面は、使用する重合体の平均粒子寸法とそのガラス転移温度T_gとの間の相互依存性を示すグラフである。このグラフは、重合体の粒子寸法およびガラス転移温度の函数として、メタクリレート重合体からプラスチックを作るための限界を示している。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.